

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-269185**

(43)Date of publication of application : **15.10.1996**

(51)Int.Cl.

**C08G 64/30**

(21)Application number : **08-011396**

(71)Applicant : **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(22)Date of filing : **26.01.1996**

(72)Inventor : **KUZE SHIGEKI  
TANAKA KENJI  
SUGA KOICHI**

(30)Priority

Priority number : **07 14483**

Priority date : **31.01.1995**

Priority country : **JP**

## (54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain a polycarbonate excellent in color, heat resistance, hydrolysis resistance, etc., having a high quality at a high reaction rate, and facilitating the removal of a polymerization catalyst at the final reaction stage by performing transesterification in the presence of the specific polymerization catalyst.

CONSTITUTION: Transesterification is performed in the presence of the combination of (A) a nitrogen-containing organic basic compound such as a compound of formula: (NR14)+(X1)- [R1 is an organic group, and two groups of F1 may be combined with each other to form a ring; X1 is a halogen, OH, an alkyl(carbonyl)oxy, an aryl(carbonyl)oxy, etc.,] or a compound of formula: (NR14)+2CO32- with (B) a quaternary phosphonium salt such as a compound of formula: (PR24)+(X2)- (R2 is R1; R2 is a halogen, OH, an alkyloxy, etc.,) [e.g. a compound of formula I (R3 is R1; X3 is X1; n is (0-4)] or a compound of formula: (PR24)+2CO32- (e.g. a compound of formula II) as a catalyst to obtain the objective polymer.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3354777

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision] 2002-000310

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.01.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269185

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 64/30

識別記号

N P U

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 64/30

技術表示箇所

N P U

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-11396

(22) 出願日 平成8年(1996)1月26日

(31) 優先権主張番号 特願平7-14483

(32) 優先日 平7(1995)1月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 久世 茂樹

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 田中 謙次

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 菅 浩一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応速度を向上させることができ、かつ耐熱性及び耐加水分解性などに優れ、色調の良好な高品質のポリカーボネートを、エステル交換反応により、効率よく製造する方法を提供すること。

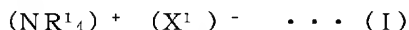
【解決手段】 重合触媒として、(a) 含窒素有機塩基性化合物と (b) 四級ホスホニウム塩との組合せを用い、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造する方法である。

## 【特許請求の範囲】

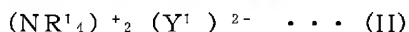
【請求項1】 エステル変換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、重合触媒として、(a) 含窒素有機塩基性化合物と(b) 4級ホスホニウム塩との組合せを用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 含窒素有機塩基性化合物が、4級アンモニウム塩である請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】 含窒素有機塩基性化合物が、一般式 (I)



〔式中、R<sup>1</sup> は有機基を示し、4つのR<sup>1</sup> はたがいにも異なっているとしてもよく、また二つのR<sup>1</sup> が結合して環構造を形成しているとしてもよい。X<sup>1</sup> はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、HCO<sub>2</sub>、又はBR<sub>4</sub> (Rは水素原子又は炭化水素基を示し、4つのRはたがいにも異なっているとしてもよい)を示す。〕若しくは、一般式 (II)



〔式中、R<sup>3</sup> は有機基を示し、たがいにも異なっているとしてもよく、X<sup>3</sup> はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、HCO<sub>2</sub>、又はBR※



〔式中、R<sup>3</sup> は一般式 (V) と同様であり、Y<sup>3</sup> はCO<sub>2</sub>を示す。〕で表される化合物である請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】 エステル交換反応の原料が、(A) ジヒドロキシ化合物及び(B) 炭酸ジエステルである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】 (A) 成分のジヒドロキシ化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求項6記載のポリカーボネートの製造方法。

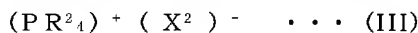
【請求項8】 (B) 成分の炭酸ジエステルが、ジフェニルカーボネートである請求項6記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】 反応終了後、触媒の分解温度以上で反応生成物を熱処理する請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

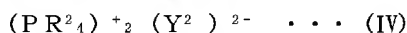
【請求項10】 (a) 成分がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドであり、(b) 成分がテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノレート又はテトラフェニルホスホニウムヒドロキシドである請求項4記載のポリカーボネートの製造方法。

\*〔式中、R<sup>1</sup> は一般式 (I) と同様であり、Y<sup>1</sup> はCO<sub>2</sub>を示す。〕で表される4級アンモニウム塩、又は、ジメチルアミノピリジンである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】 4級ホスホニウム塩が、一般式 (III)



〔式中、R<sup>2</sup> は有機基を示し、4つのR<sup>2</sup> はたがいにも異なっているとしてもよく、また二つのR<sup>2</sup> が結合して環構造を形成しているとしてもよい。X<sup>2</sup> はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、(R'<sup>1</sup>O)<sub>2</sub>P(=O)O(R'は炭化水素基を示し、二つのR'<sup>1</sup>Oはたがいにも異なっているとしてもよい)又はBR''<sub>4</sub> (R''は水素原子又は炭化水素基を示し、4つのR''はたがいにも異なっているとしてもよい)を示す。〕又は、一般式 (IV)



〔式中、R<sup>2</sup> は一般式 (III) と同様であり、Y<sup>2</sup> はCO<sub>2</sub>を示す。〕で表される化合物である請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】 4級ホスホニウム塩が、一般式 (V)

【化1】

※<sub>1</sub> (Rは水素原子又は炭化水素基を示し、4つのRはたがいにも異なっているとしてもよい)を示し、nは0~4の整数を示す。〕又は、一般式 (VI)

【化2】

【請求項11】 (a) 成分がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドであり、(b) 成分がビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド及びメトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシドからなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項5記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項12】 得られるポリカーボネートの耐スチーム性試験において、分子量低下率が10%以下であることを特徴とする請求項10記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、エステル交換反応、例えばジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用いてエステル交換反応によりポリカーボネートを製造する際

に、重合触媒として、含窒素有機塩基性化合物と4級ホスホニウム塩との組合せを用いることにより、触媒活性が十分に高く、反応速度を向上させるとともに、反応最終段階で該触媒の熱分解による除去が可能であって、品質に優れたポリカーボネートを効率よく製造しうる方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは、透明性、耐熱性あるいは耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであって、現在、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、その他工業分野で広く使用されている。一般に、ポリカーボネートの製造方法としては、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面重縮合法）、あるいは芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換反応させる方法（溶融重合法）が知られている。このポリカーボネートの製造方法において、界面重縮合法は、①有毒なホスゲンを用いなければならないこと、②副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの含塩素化合物によって製造装置が腐蝕すること、③樹脂中に混入する塩化ナトリウムなどポリマーの物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難なことなどの諸問題がある。一方、エステル交換反応法（溶融重合法）は、界面重縮合法に比べて、ポリカーボネートを安価に製造しうるという利点を有するものの、通常280～310℃という高温下で長時間に反応させるために、得られるポリカーボネートが着色するのを免れないという大きな欠点がある上、塩基性触媒を用いることが多く、その結果得られるポリカーボネートの耐加水分解性が悪いという問題もあった。

【0003】そこで、このエステル交換反応法（溶融重合法）において、ポリカーボネートの着色問題を解決するために、例えば特定の触媒を使用する方法（特公昭61-39972号公報、特開昭63-223036号公報など）、反応後期に酸化防止剤を添加する方法（特開昭61-151236号公報、特開昭62-158719号公報など）、反応後期に二軸ペント式混練押出機（特開昭61-62522号公報など）や模型攪拌重合槽（特開平2-153925号公報など）を使用する方法などが提案されている。しかしながら、これらの方法においても、ポリカーボネートの着色問題については、まだ充分には解決されていない。一方、ポリカーボネートの耐加水分解性を改良する方法として、従来よりジメチル硫酸のような酸により中和することが知られており、また最近ではp-トルエンスルホン酸のような酸で中和を行い、過剰の酸をエポキシ化合物で中和する技術が開示されているが（特開平4-175368号公報など）、これらの技術では、ポリカーボネートの耐加水分

解性を十分に改良することができないのが実状である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のエステル交換反応によるポリカーボネートの製造方法がもつ欠点を改良し、反応速度を向上させることができ、かつ耐熱性や耐加水分解性などに優れ、色調の良好な高品質のポリカーボネートを効率よく製造しうる方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルなどを用いてエステル交換反応を行う際に、触媒として、含窒素有機塩基性化合物と4級ホスホニウム塩との組合せを用いることにより、エステル交換反応の初期から後期にわたって充分な触媒活性を有し、かつ反応の最終段階で熱分解が可能で、ポリマーの品質低下をもたらすことがなく、その目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、重合触媒として、（a）含窒素有機塩基性化合物と（b）4級ホスホニウム塩との組合せを用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

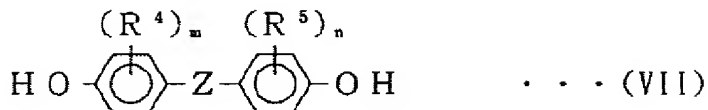
#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、エステル交換反応によりポリカーボネートが製造される。このエステル交換法において用いられる原料については、特に制限はなく、通常のエステル交換法による製造に供される各種のものが用いられる。例えば、エステル交換反応において、①（A）成分としてジヒドロキシ化合物及び（B）成分として炭酸ジエステル、②（A）成分としてジヒドロキシ化合物のジエステル及び（B）成分として炭酸ジエステル、③（A）成分としてジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル及び（B）成分として炭酸ジエステル、④ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル（自己縮合）、⑤ジヒドロキシ化合物のモノ炭酸エステル（自己エステル交換）などが挙げられる。これらの中では、①の（A）成分としてジヒドロキシ化合物及び（B）成分として炭酸ジエステルとが好ましく用いられる。

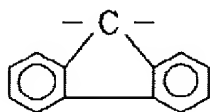
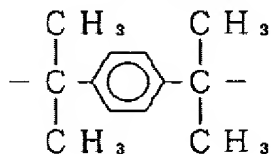
【0007】ここで、エステル交換反応に好ましく用いられる（A）成分のジヒドロキシ化合物は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、これらから選択される少なくとも一種の化合物である。この（A）成分の一つとして用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、一般式（VII）

#### 【0008】

【化3】



【0009】で表される化合物を挙げるができる。  
上記一般式 (VII)において、 $\text{R}^4$  及び $\text{R}^5$  は、それぞれ  
フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子又は炭素数  
1～8のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -  
プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチ  
ル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、  
ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル  
基などを示す。 $\text{R}^4$  及び $\text{R}^5$  はたがい同一であっても  
異なってもよい。また $\text{R}^4$  が複数ある場合は複数の  
 $\text{R}^4$  は同一でも異なってもよく、 $\text{R}^5$  が複数ある場\*



【0011】で示される結合を示す。炭素数1～8のアル  
キレン基、炭素数2～8のアルキリデン基としては、  
例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレ  
ン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イ  
ソプロピリデン基などが挙げられ、炭素数5～15のシ  
クロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデ  
ン基としては、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキ  
シレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデ  
ン基などが挙げられる。

【0012】上記一般式 (VII)で表される芳香族ジヒ  
ドロキシ化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシフ  
ェニル)メタン；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフ  
ェニル)メタン；ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフ  
ェニル)メタン；ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロ  
キシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシ  
フェニル)エタン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-  
ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン；1, 1-  
ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフ  
ェニル)エタン；1-フェニル-1, 1-ビス(3-フル  
オロ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタ  
ン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン  
(通称ビスフェノールA)；2, 2-ビス(3-メチル  
-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス  
(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；  
2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェ  
ニル)プロパン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-

\*合は複数の $\text{R}^5$  は同一でも異なってもよい。 $m$ 及び  
 $n$ は、それぞれ0～4の整数である。そして、 $Z$ は単結  
合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアル  
キリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭  
素数5～15のシクロアルキリデン基、又は-S-, -  
SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-結合若しくは式  
(VIII), (VIII')

【0010】

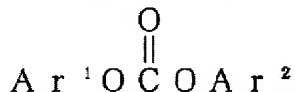
【化4】



ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン；2, 2-  
ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパ  
ン；2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェ  
ニル)プロパン；2, 2-ビス(3-プロモ-4-ヒド  
ロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジ  
フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2  
-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)  
プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒド  
ロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒド  
ロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキ  
シフェニル)オクタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ  
フェニル)フェニルメタン；2, 2-ビス(4-ヒドロ  
キシ-1-メチルフェニル)プロパン；1, 1-ビス(4  
-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン；2, 2  
-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパ  
ン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル  
フェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ  
-3-クロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒ  
ドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン；2,  
2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニ  
ル)プロパン；2, 2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロ  
キシ-5-クロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス  
(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；  
2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2,  
2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタ  
ン；1, 1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-

メチルフェニル)ブタン; 1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン;  
 1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン; 1, 1-ビス(2-*t*-  
 アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ  
 フェニル)ブタン; 2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 4, 4-ビス(4-  
 ヒドロキシフェニル)ヘプタン; 1, 1-ビス(2-*t*-  
 ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘプ  
 10 タン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタ  
 ン; 1, 1-(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどの  
 ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類; 1, 1-ビス  
 (4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1-  
 ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1,  
 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シク  
 ロヘキサン; 1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-  
 ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス  
 (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキ  
 20 サン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,  
 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒド  
 ロキシアリール)シクロアルカン類; ビス(4-ヒドロ  
 キシフェニル)エーテル; ビス(4, -ヒドロキシ-3-  
 メチルフェニル)エーテルなどのビス(ヒドロキシアリ  
 ール)エーテル類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ス  
 ルフィド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニ  
 ル)スルフィドなどのビス(ヒドロキシアリール)スル  
 フィド類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシ  
 ド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スル  
 30 ホキシド; ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニ  
 ル)スルホキシドなどのビス(ヒドロキシアリール)ス  
 ルホキシド類; ビス(4ヒドロキシフェニル)スルホ  
 ン; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スル  
 ホン; ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)  
 スルホンなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホン  
 類、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル; 4, 4'-ジ  
 ヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-  
 -ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル; 4,  
 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフ  
 40 フェニル; 3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキ  
 シビフェニルなどのジヒドロキシビフェニル類などが挙  
 げられる。

【0013】上記一般式(VII)以外の芳香族ジヒドロキ  
 シ化合物としては、ジヒドロキシベンゼン類、ハロゲン  
 及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などがある。\*



【0017】(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>はそれぞれアリ  
 ール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていて

\*例えば、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチ  
 ルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレ  
 ゾルシン、3-*t*-ブチルレゾルシン、3-フェニルレ  
 ゾルシン、3-クミルレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テ  
 トラフルオロレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テトラプロ  
 モレゾルシン; カテコール、ハイドロキノ、3-メチ  
 ルハイドロキノ、3-エチルハイドロキノ、3-プ  
 ロピルハイドロキノ、3-ブチルハイドロキノ、3-  
 -*t*-ブチルハイドロキノ、3-フェニルハイドロキ  
 ノ、3-クミルハイドロキノ; 2, 5-ジクロロハ  
 イドロキノ; 2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロ  
 キノ; 2, 3, 4, 6-テトラ-*t*-ブチルハイドロ  
 キノ; 2, 3, 5, 6-テトラフルオロハイドロキノ  
 ; 2, 3, 5, 6-テトラプロモハイドロキノなどが  
 挙げられる。

【0014】また、(A)成分の一つとして用いられる  
 脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、各種のものがある。  
 例えば、ブタン-1, 4-ジオール; 2, 2-ジメ  
 チルプロパン-1, 3-ジオール; ヘキサン-1, 6-  
 ジオール; ジエチレングリコール; トリエチレングリ  
 コール; テトラエチレングリコール; オクタエチレングリ  
 コール; ジプロピレングリコール; N, N-メチルジエ  
 タノールアミン; シクロヘキサン-1, 3-ジオール;  
 シクロヘキサン-1, 4-ジオール; 1, 4-ジメチロ  
 ールシクロヘキサン; p-キシリレングリコール; 2,  
 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパ  
 ン及び二価アルコール又はフェノールのエトキシ化また  
 はプロポキシ化生成物、例えばビス-オキシエチル-ビ  
 スフェノールA; ビス-オキシエチル-テトラクロロビ  
 スフェノールA又はビス-オキシエチル-テトラクロロ  
 ヒドロキノなどが挙げられる。

【0015】本発明の好ましい製造方法において、  
 (A)成分のジヒドロキシ化合物としては、上記の化  
 合物一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これら  
 の中では、芳香族ジヒドロキシ化合物であるビスフェノ  
 ールAを用いるのが好ましい。一方、本発明において、  
 (B)成分として用いられる炭酸ジエステルは、各種の  
 ものがある。例えば、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアル  
 キル化合物又は炭酸アルキルアリール化合物から選択  
 される少なくとも一種の化合物である。この(B)成分  
 の一つとして用いられる炭酸ジアリール化合物は、一般  
 式(IX)

【0016】

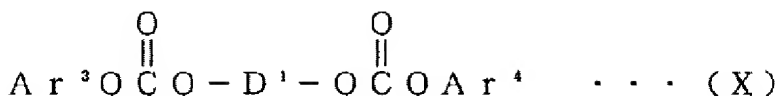
【化5】

・ ・ ・ (IX)

もよい。)で表される化合物、又は一般式(X)

【0018】

【化6】



【0019】（式中、 $\text{Ar}^3$  及び  $\text{Ar}^4$  はそれぞれアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $\text{D}^1$  は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。）で表される化合物であ \*

\*る。また、炭酸ジアルキル化合物は、一般式 (XI)

【0020】

【化7】



【0021】（式中、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよ ※

※い。）で表される化合物、又は一般式 (XII)

【0022】

【化8】



【0023】（式中、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  はそれぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよ 20  
く、 $\text{D}^2$  は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2 ★

★個を除いた残基を示す。）で表される化合物である。そして、炭酸アルキルアリール化合物は、一般式 (XIII)

【0024】

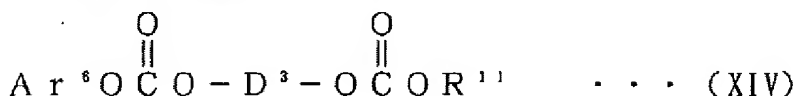
【化9】



【0025】（式中、 $\text{Ar}^5$  はアリール基、 $\text{R}^{10}$  は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基を示す。）で表される化合物、又は一般式 (XIV) ☆

☆【0026】

【化10】



【0027】（式中、 $\text{Ar}^6$  はアリール基、 $\text{R}^{11}$  は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数4～7のシクロアルキル基、 $\text{D}^3$  は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。）で表される化合物である。ここで、炭酸ジアリール化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ビスフェノールAビスフェニルカーボネートなどが挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ビスフェノールAビスメチルカーボネートなどが挙げられる。

【0028】そして、炭酸アルキルアリール化合物としては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカーボネートなどが挙げられる。本発明において、(B)成分の炭酸ジエステルとしては、上記

の化合物一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これらの中では、ジフェニルカーボネートを用いるのが好ましい。

【0029】次に、本発明に用いられる前記ジヒドロキシ化合物及び前記炭酸ジエステル以外の原料としては、次のものが挙げられる。すなわち、ジヒドロキシ化合物のジエステル類としては、例えば、ビスフェノールAのジ酢酸エステル、ビスフェノールAのジプロピオン酸エステル、ビスフェノールAのジブチル酸エステル、ビスフェノールAのジ安息香酸エステルなどを挙げることができる。また、ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル類としては、例えば、ビスフェノールAのビスメチル炭酸エステル、ビスフェノールAのビスエチル炭酸エステル、ビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステルなどを挙げることができる。そして、ジヒドロキシ化合物のモノ炭酸エステル類としては、例えば、ビスフェノールAモノメチル炭酸エステル、ビスフェノールAモノエチル炭酸エステル、ビスフェノールAモノプロピル炭酸エステル、ビスフェノールAモノフェニル炭酸エステルなどを挙げることができる。

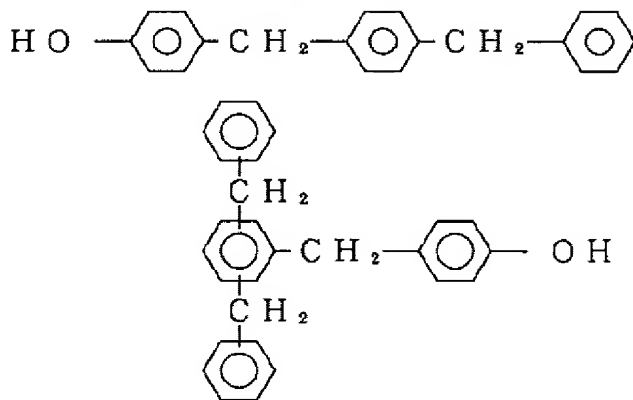


【0030】そして、本発明の製造方法においては、必要に応じて末端停止剤を用いることができる。この末端停止剤としては、例えばo-n-ブチルフェノール；m-n-ブチルフェノール；p-n-ブチルフェノール；o-イソブチルフェノール；m-イソブチルフェノール；p-イソブチルフェノール；o-t-ブチルフェノール；m-t-ブチルフェノール；p-t-ブチルフェノール；o-n-ペンチルフェノール；m-n-ペンチルフェノール；p-n-ペンチルフェノール；o-n-ヘキシルフェノール；m-n-ヘキシルフェノール；p-n-ヘキシルフェノール；o-シクロヘキシルフェノール；m-シクロヘキシルフェノール；p-シクロヘキ

\*シルフェノール；o-フェニルフェノール；m-フェニルフェノール；p-フェニルフェノール；o-n-ニルフェノール；m-n-ニルフェノール；p-n-ニルフェノール；o-クミルフェノール；m-クミルフェノール；p-クミルフェノール；o-ナフチルフェノール；m-ナフチルフェノール；p-ナフチルフェノール；2, 6-ジ-t-ブチルフェノール；2, 5-ジ-t-ブチルフェノール；2, 4-ジ-t-ブチルフェノール；3, 5-ジ-t-ブチルフェノール；2, 5-ジクミルフェノール；3, 5-ジクミルフェノール；式

【0031】

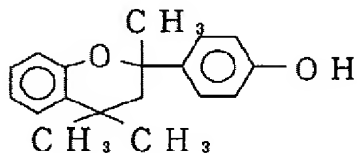
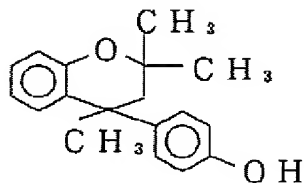
【化11】



で表される化合物や、式

【0032】

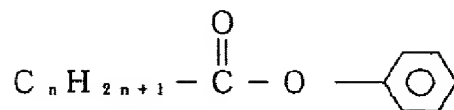
【化12】



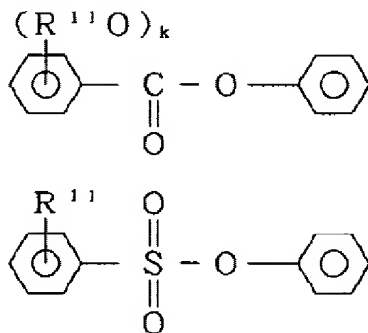
【0033】で表されるクロマン誘導体などの一価フェノールが挙げられる。このようなフェノール類のうち、本発明では特に限定されないが、p-t-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノールなどが好ましい。また、式

【0034】

30 【化13】



(式中、 $n$  は 7 ～ 30 の整数である。)

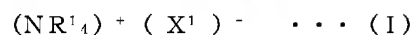


(式中、 $\text{R}^{11}$  は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示し、 $k$  は 1 ～ 3 の整数である。)

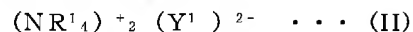
【0035】で表される化合物なども用いることができる。さらに、本発明では、必要に応じて、フロログルシン；トリメリット酸；1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン； $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン；イサチンビス(オ-クレゾール)などを分岐剤として用いることもできる。

【0036】本発明の製造方法においては、エステル交換反応の際に、重合触媒として、(a) 含窒素有機塩基性化合物と(b) 4級ホスホニウム塩との組合せを用いることが必要である。上記(a)成分の含窒素有機塩基性化合物としては、特に制限はなく、各種のものがあ。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミンなどの脂肪族第三級アミン化合物、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミン化合物、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、アミノキノリン、ジアザビスクロオクタン(DABCO)などの含窒素複素環化合物が挙げられる。

【0037】さらに、一般式(I)



若しくは、一般式(II)



で表される4級アンモニウム塩を挙げることができる。上記一般式(I)又は(II)において、 $\text{R}^1$  は有機基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを示す。4つの $\text{R}^1$  はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの $\text{R}^1$  が結合して環構造を形成していてもよい。また一般式(I)において、 $\text{X}^1$  はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、 $\text{HCO}_3$  又は $\text{BR}_4$  を示し、一般式(II)において、 $\text{Y}^1$  は $\text{CO}_3$  を示す。ここで、 $\text{R}$  は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、4つの $\text{R}$  はたがいに同一でも異なってもよい。

【0038】このような4級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル基、アリール基、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウ

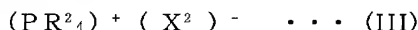
15

ムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩が挙げられる。また、一般式 (II) のような 2 価アニオンであってもよく、例えば、ビス (テトラメチルアンモニウム) カーボネート等が挙げられる。これらの含窒素有機塩基性化合物の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、上記一般式 (I) で表される 4 級アンモニウム塩、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドラ

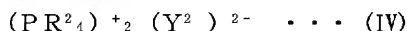
10

イドが好ましく、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好適である。この (a) 成分の含窒素有機塩基性化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0039】一方、(b) 成分の 4 級ホスホニウム塩としては、特に制限はなく、各種のものがあり、例えば一般式 (III)



又は、一般式 (IV)



で表される化合物が好ましく用いられる。上記一般式 (III) 又は (IV) において、 $R^2$  は有機基を示し、この有機基としては、上記一般式 (I) における  $R^1$  の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。4 つの  $R^2$  はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの  $R^2$  が結合して環構造を形成していてもよい。一般式 (III) において、 $X^2$  はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、 $(R^1O)_2$ 、 $P(=O)O$ 、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、 $HCO_2$ 、又は  $BR''_4$  を示す。ここで、 $R^1$  はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、二つの  $R^1O$  はたがいに同一でも異なってもよい。また  $R''$  は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、4 つの  $R''$  はたがいに同一でも異なってもよい。また、一般式 (IV) において、 $Y^2$  は  $CO_3$  を示す。

【0040】このような 4 級ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ (クロロフェニル) ホスホニウムヒドロキシド、テトラ (ピフェニル) ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ (アリール又はアルキル) ホスホニウムヒドロキシド類、メチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、エチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、プロピルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、オクチルトリフェニルホスホニウムヒド

20

30

40

50

16

ロキシド、テトラデシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェナシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、クロロメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、プロモメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ピフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、クロロフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ (アリール又はアルキル) トリフェニルホスホニウムヒドロキシド類、エチルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、ピフェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、メチルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド、エチルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド、オクチルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド、ステアリルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド、フェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド、ピフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ (アリール又はアルキル) トリアルキルホスホニウムヒドロキシド類、ジメチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド、ジエチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド、ジメチルジエチルホスホニウムヒドロキシド、ジメチルジヘキシルホスホニウムヒドロキシド、ジ (ピフェニル) ジフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのジ (アリール又はアルキル) ジ (アリール又はアルキル) ホスホニウムヒドロキシド類、さらにはテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ (クロロフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ (ピフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラオクチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのテトラ (アリール又はアルキル) ホスホニウムテトラフェニルボレート類、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、エチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、プロピルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ブチルトリ

17

フェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, オクチ  
ルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート,  
テトラデシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニル  
ボレート, ペンジルトリフェニルホスホニウムテトラフ  
ェニルボレート, エトキシベンジルトリフェニルホスホ  
ニウムテトラフェニルボレート, メトキシメチルトリフ  
ェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, アセトキ  
シメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレ  
ート, フェナシルトリフェニルホスホニウムテトラフェ  
ニルボレート, クロロメチルトリフェニルホスホニウム  
テトラフェニルボレート, プロモメチルトリフェニルホ  
スホニウムテトラフェニルボレート, ビフェニルトリフ  
ェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ナフチル  
トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ク  
ロロフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニル  
ボレート, フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウ  
ムテトラフェニルボレート, アセトキシフェニルトリフ  
ェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ナフチル  
フェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレ  
ートなどのモノ (アリール又はアルキル) トリフェニル  
ホスホニウムテトラフェニルボレート類, エチルトリメ  
チルホスホニウムテトラフェニルボレート, ヘキシルト  
リメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, オクチ  
ルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, フ  
ェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレー  
ト, ビフェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニル  
ボレート, メチルトリヘキシルホスホニウムテトラフェ  
ニルボレート, エチルトリヘキシルホスホニウムテトラ  
フェニルボレート, オクチルトリヘキシルホスホニウム  
テトラフェニルボレート, ステアリルトリヘキシルホス  
ホニウムテトラフェニルボレート, フェニルトリヘキシ  
ルホスホニウムテトラフェニルボレート, ビフェニルト  
リフェキシルホスホニウムテトラフェニルボレートなど  
のモノ (アリール又はアルキル) トリアルキルホスホニ\*

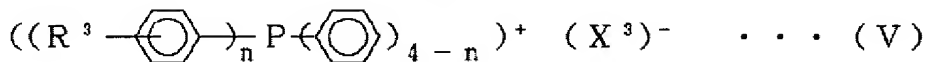
18

\*ウムテトラフェニルボレート類, ジメチルジフェニルホ  
スホニウムテトラフェニルボレート, ジエチルジフェニ  
ルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジメチルジエ  
チルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジメチルジ  
エチルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジメチル  
ジヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジ  
(ビフェニル) ジフェニルホスホニウムテトラフェニル  
ボレートなどのジ (アリール又はアルキル) ジ (アリー  
ル又はアルキル) ホスホニウムテトラフェニルボレート  
類が挙げられる。

【0041】さらに、対アニオンとして、上記のヒドロ  
キシドやテトラフェニルボレート類の代わりに、フェノ  
キシドなどのアリールオキシ基、メトキシド、エトキシ  
ドなどのアルキルオキシ基、アセテートなどのアルキル  
カルボニルオキシ基、ベンゾネートなどのアリールカル  
ボニルオキシ基、クロライド、プロマイドなどのハログ  
ン原子を用いた上記4級ホスホニウム塩が挙げられる。  
また、上記一般式 (III) で表される化合物以外に、一般  
式 (IV) で表されるような2価の対アニオンを有するも  
の、例えばビス (テトラフェニルホスホニウム) カーボ  
ネート, ビス (ビフェニルトリフェニルホスホニウム)  
カーボネートなどの4級ホスホニウム塩や、さらに、例  
えば2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン  
のビス-テトラフェニルホスホニウム塩, エチレンビス  
(トリフェニルホスホニウム) ジプロミド, トリメチレ  
ンビス (トリフェニルホスホニウム) -ビス (テトラフ  
ェニルボレート) なども挙げることができる。

【0042】さらに好ましくは、本発明の製造方法で  
は、エステル交換反応の際に、重合触媒として、含窒素  
有機塩基性触媒と下記一般式 (V) 又は (VI) で表され  
る4級ホスホニウム化合物を組み合わせて用いることが  
望ましい。ここで、一般式 (V) は、

【化14】

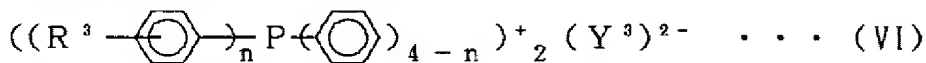


〔式中、 $R^3$  は有機基を示し、たがいに同一でも異なっ  
ていてもよく、 $X^3$  はハロゲン原子、水酸基、アルキル  
オキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキ  
シ基、アリールカルボニルオキシ基、 $HCO_3$  又は  $BR$

※がいに同一でも異なっていてよい) を示し、 $n$  は0～  
4の整数を示す。〕で表され、一般式 (VI) は、

【0043】

【化15】



〔式中、 $R^3$  は一般式 (V) と同様であり、 $Y^3$  は  $CO$   
3を示す。〕で表される。

【0044】このような4級ホスホニウム化合物の具体  
例としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロ  
キシド, ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキ  
シド, メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒド  
ロキシド, フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウ

ムヒドロキシド, ナフチルフェニルトリフェニルホスホ  
ニウムヒドロキシド, テトラフェニルホスホニウムテト  
ラフェニルボレート, ビフェニルトリフェニルホスホ  
ニウムテトラフェニルボレート, メトキシフェニルトリフ  
ェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, フェノキ  
シフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボ  
レート, ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテ

トラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノキシド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド又はナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

【0045】この(b)成分の4級ホスホニウム塩は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、これらの含窒素有機塩基性化合物及び4級ホスホニウム塩は、金属不純物の含有量ができるだけ少ないものが好ましく、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の含有量が50ppm以下のものが好適である。本発明においては、重合触媒として、上記(a)成分の含窒素有機塩基性化合物を $10^{-1} \sim 10^{-6}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-5}$ モル、さらに好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ モル用い、(b)成分の4級ホスホニウム塩を $10^{-3} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モル、さらに好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6}$ モル用いるのが望ましい。(a)成分の使用量が $10^{-6}$ モル未満では反応初期での触媒活性が不十分となり、また $10^{-1}$ モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。一方、(b)成分の使用量が $10^{-8}$ モル未満では反応後期での触媒活性が不十分となり、また $10^{-3}$ モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。

【0046】また、この重合触媒は、原料である(A)成分のジヒドロキシ化合物1モルに対して、(a)成分と(b)成分との合計量が、通常 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-7}$ モル、さらに好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ モルになるような割合で添加される。この触媒の添加量が $10^{-8}$ モル未満では、触媒効果が発現されないおそれがある。また、 $10^{-1}$ モルを超えると、最終製品であるポリカーボネートの物性、特に、耐熱性、耐加水分解性の低下を招くおそれがあり、また、コストアップに繋がり、これを超えてまで添加することはない。

【0047】本発明の製造方法では、通常のエステル交換法によるポリカーボネートの製造に供される原料が用いられるが、好ましくは、(A)成分のジヒドロキシ化合物及び(B)成分の炭酸ジエステルと、必要に応じ末端停止剤あるいは分岐剤等を用いてエステル交換反応を行い、品質の優れたポリカーボネートを得ることができる。具体的には、公知のエステル交換法に準じて反応を進行させればよい。以下に、本発明の好ましい製造方法の手順及び条件を具体的に示す。まず、(A)成分のジヒドロキシ化合物と(B)成分の炭酸ジエステルとを、

5倍モルになるような比率でエステル交換反応する。なお、状況に応じて、0.98~1.20倍モルが好ましい。

【0048】上記のエステル交換反応に当たって、前記の一価フェノールなどからなる末端停止剤の存在量が、

(A)成分であるジヒドロキシ化合物に対して、0.05~1.0モル%の範囲にあると、得られるポリカーボネートの水酸基末端が封止されるため、耐熱性及び耐水性に充分優れたポリカーボネートが得られる。このような前記の一価フェノールなどからなる末端停止剤は、予め反応系に全量添加しておいてもよい。また、予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。さらに、場合によっては、前記(A)成分のジヒドロキシ化合物と(B)成分の炭酸ジエステルとのエステル交換反応が一部進行した後に、反応系に全量添加してもよい。

【0049】本発明の製造方法に従ってエステル交換反応を行うに当たっては、反応温度は、特に制限はなく、通常100~330℃の範囲、好ましくは180~300℃の範囲で選ばれるが、より好ましくは、反応の進行に合わせて次第に180~300℃まで温度を上げていく方法がよい。このエステル交換反応の温度が100℃未満では反応速度が遅くなり、一方330℃を超えると副反応が生じたり、あるいは生成するポリカーボネートが着色するなどの問題が生じ、好ましくない。また、反応圧力は、使用するモノマーの蒸気圧や反応温度に応じて設定される。これは、反応が効率良く行われるように設定されればよく、限定されるものではない。通常、反応初期においては、1~50atm(760~38,000torr)までの大気圧(常圧)ないし加圧状態にしており、反応後期においては、減圧状態、好ましくは最終的には0.01~100torrにする場合が多い。さらに、反応時間は、目標の分子量となるまで行えばよく、通常、0.2~10時間程度である。

【0050】そして、上記のエステル交換反応は、通常不活性溶剤の不存在下で行われるが、必要に応じて、得られるポリカーボネートの1~150重量%の不活性溶剤の存在下において行ってもよい。ここで、不活性溶剤としては、例えば、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレンなどの芳香族化合物、トリシクロ(5, 2, 10)デカン、シクロオクタン、シクロデカンなどのシクロアルカンなどが挙げられる。また、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、ここで、不活性ガスとしては、例えばアルゴン、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素などのガス、クロロフルオロ炭化水素、エタンやプロパンなどのアルカン、エチレンやプロピレンなどのアルケンなど、各種のものが挙げられる。

【0051】また、本発明においては、必要に応じ、酸化防止剤を反応系に添加してもよい。この酸化防止剤と

しては、リン系酸化防止剤が好ましく、例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスチルジホスファイト、トリス（2-クロロエチル）ホスファイト、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス（エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ヒドロキシフェニル）ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのモノアルキルジアリールホスファイト、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0052】本発明においては、反応が進行するとともに、使用した炭酸ジエステルに対応するフェノール類、アルコール類、又はそれらのエステル類及び不活性溶剤が反応器より脱離してゆく。これら脱離物は、分離、精製しリサイクル使用も可能であり、これら除去する設備があれば好ましい。そして、本発明は、バッチ式又は連続式に行うことができ、かつ任意の装置を使用することができる。なお、連続式で製造する場合には、少なくとも二基以上の反応器を使用し、上記の反応条件を設定するのが好ましい。本発明で用いられる反応器は、その材質や構造は、特に制限はされないが、通常の攪拌機能を有していればよい。ただし、反応後段においては粘度が上昇するので高粘度型の攪拌機能を有するものが好ましい。さらに、反応器の形状は槽型のみならず、押出機型のリアクターなどでもよい。

【0053】本発明においては、エステル交換反応終了後、得られるポリカーボネートの品質（着色）を良好なものとするために、触媒の分解温度以上、好ましくは300℃前後に反応物を熱処理して、触媒を熱分解除去するのが好ましい。以上のようにして得られたポリカーボ

ネートは、そのまま造粒してもよく、また、押出機などを用いて成形することもできる。また、本発明によって得られるポリカーボネートは、可塑剤、顔料、潤滑剤、離型剤、安定剤、無機充填剤などのような周知の添加剤を配合して使用することができる。さらに、このポリカーボネートは、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルなどの重合体とブレンドすることが可能である。特に、OH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基などを末端に有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、末端変性ポリシロキサン化合物、変性ポリプロピレン、変性ポリスチレンなどと併用すると効果的である。上記のようにして得られたポリカーボネートは、その耐スチーム性試験（例えば、121℃のスチームに48時間暴露し、粘度平均分子量の低下を求める方法）において、分子量低下率（ $\Delta M/M_0 \times 100\%$ ； $M_0$ は初期分子量、 $\Delta M$ は分子量低下）が10%以下であるような、耐加水分解性に優れたポリカーボネートである。

#### 【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1～6及び比較例1～3

内容積100ミリリットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノールA（BPA）22.8g（0.1モル）、ジフェニルカーボネート23.5g（0.1モル）及び第1表に示す種類と量の触媒を仕込み、アルゴン置換を5回行った。混合物を180℃に加熱し、アルゴン雰囲気下で30分間反応させた。次いで210℃に昇温して、次第に真空度を100mmHgまで上げて30分間反応させ、さらに240℃に昇温し、徐々に真空度を10mmHgまで上げて30分間反応させた。次いで270℃に昇温し、真空度を2mmHgに上げ30分間反応させたのち、真空度0.3mmHgで30分間反応させ、反応を終了させた。

【0055】次に、オートクレーブ内の粘稠で透明な縮合物の粘度平均分子量を求めるとともに、該縮合物をプレス成形し、厚さ1mm、直径10mmのプレートを作成し、これを121℃のスチームに48時間暴露し、外観及び粘度平均分子量の低下を求め、耐スチーム性を評価した。結果を第1表に示す。なお、粘度平均分子量 $M_v$ は、20℃の塩化メチレン中での極限粘度 $[\eta]$ を求め、式

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$$

より算出した。

#### 【0056】

【表1】

第1表-1

	重合触媒			
	含窒素有機塩基性化合物		4級ホスホニウム塩	
	種類	使用量 ( $\mu\text{L}/\text{mL BPA}$ )	種類	使用量 ( $\mu\text{L}/\text{mL BPA}$ )
実施例1	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	TPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例2	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	TPTB	$1 \times 10^{-6}$
実施例3	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	TBPH	$1 \times 10^{-5}$
実施例4	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	MTPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例5	TBAH	$2.5 \times 10^{-4}$	TPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例6	TBAB	$2.5 \times 10^{-4}$	TPTB	$1 \times 10^{-5}$
比較例1	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	—	—
比較例2	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	NaOH	$1 \times 10^{-6}$
比較例3	—	—	TPTB	$1 \times 10^{-5}$

【0057】〔注〕

\*ボレート ( $\text{Na} < 1 \text{ ppm}$ ,  $\text{Mg} < 1 \text{ ppm}$ )TMAH: テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Na} < 1 \text{ ppm}$ ,  $\text{Ca} < 1 \text{ ppm}$ ,  $\text{K} < 1 \text{ ppm}$ )

MTPTB: メチルトリフェニルホスホニウムテトラフ

TBAH: テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Na} < 5 \text{ ppm}$ ,  $\text{K} < 10 \text{ ppm}$ )20 エニルボレート ( $\text{Na} < 7 \text{ ppm}$ ,  $\text{Mg} < 5 \text{ ppm}$ )TBAB: テトラブチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Na} < 50 \text{ ppm}$ )TBPH: テトラブチルホスホニウムヒドロキサイド ( $\text{Na} < 40 \text{ ppm}$ ,  $\text{K} < 5 \text{ ppm}$ )

【0058】

【表2】

TPTB: テトラフェニルホスホニウムテトラフェニル\*

第1表-2

	ポリカーボネート		
	粘度平均分子量 ( $M_v$ )	耐スチーム性	
		外観	分子量低下 ( $\Delta M_v$ )
実施例1	19,100	透明	1,200
実施例2	16,100	透明	1,000
実施例3	18,100	透明	1,800
実施例4	17,000	透明	600
実施例5	18,900	透明	1,800
実施例6	19,900	透明	1,800
比較例1	4,800	—	—
比較例2	18,000	透明	2,800
比較例3	6,600	—	—

【0059】実施例7~12及び比較例4~6

実施例1において、真空度0.3mmHgの段階で、270℃に代えて、290℃とした以外は、実施例1と同様にして行った。触媒の種類と量、並びに試験結果を第2表に示す。

【0060】実施例13~14

実施例1において、270℃、真空度0.3mmHgで30分

間反応させた後、さらに、290℃、真空度0.3mmHgで10分間熱処理を行った以外は、実施例1と同様にして行った。触媒の種類と量、並びに試験結果を第2表に示す。

【0061】

【表3】

第2表-1

	重合触媒			
	含窒素有機塩基性化合物		4級ホスホニウム塩	
	種類	使用量 ( $\mu\text{L}/\text{mL BPA}$ )	種類	使用量 ( $\mu\text{L}/\text{mL BPA}$ )
実施例7	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	BPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例8	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	POPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例9	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	MOPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例10	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	BPPO	$1 \times 10^{-5}$
実施例11	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	POPPO	$1 \times 10^{-5}$
実施例12	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	MOPPO	$1 \times 10^{-5}$
比較例4	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	—	—
比較例5	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	NaOH	$1 \times 10^{-6}$
比較例6	TMAH	—	TPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例13	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	TPTB	$1 \times 10^{-5}$
実施例14	TMAH	$2.5 \times 10^{-4}$	BPTB	$1 \times 10^{-5}$

## 【0062】〔注〕

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Na<1ppb, Ca<1ppb, K<1ppb)

BPTB：ピフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Na<1ppm, Ca<1ppm, K<1ppm)

POPTB：フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Na<1ppm, Ca<1ppm, K<1ppm)

MOPTB：メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Na<1ppm, Mg<1ppm)

BPPO：ピフェニルトリフェニルホスホニウムフェノ

キシド (Na<1ppm, Ca<1ppm, K<1ppm)

POPPO：フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド (Na<1ppm, Ca<1ppm, K<1ppm)

MOPPO：メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド (Na<1ppm, Ca<1ppm, K<1ppm)

30 TPTB：テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Na<1ppm, Mg<1ppm)

【0063】

【表4】



第 2 表 - 2

	ポリカーボネート		
	粘度平均分子量 (M <sub>v</sub> )	耐スチーム性	
		外観	分子量低下 (ΔM <sub>v</sub> )
実施例 7	21,500	透明	300
実施例 8	21,000	透明	400
実施例 9	19,000	透明	500
実施例 10	20,500	透明	400
実施例 11	20,500	透明	500
実施例 12	19,500	透明	600
比較例 4	4,800	—	—
比較例 5	20,000	透明	2,900
比較例 6	6,700	透明	—
実施例 13	21,500	透明	300
実施例 14	20,500	透明	300

## 【0064】

【発明の効果】本発明によると、エステル交換反応によるポリカーボネートの製造において、重合触媒として、含窒素有機塩基性化合物と 4 級ホスホニウム塩との組合せを用いることにより、触媒活性が充分に高く、反応速

度を向上させるとともに、反応最終段階で該触媒の熱分解による除去が可能であって、耐熱性や耐加水分解性などに優れ、色調の良好な高品質のポリカーボネートを効率よく製造することができる。